

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-197681

(43)公開日 平成9年(1997)7月31日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/42		G 0 3 F	7/42
C 1 1 D	7/10		C 1 1 D	7/10
	7/26			7/26
	7/32			7/32
	7/50			7/50

審査請求 未請求 請求項の数9 FD (全7頁) 最終頁に統く

(21)出願番号	特願平8-179872	(71)出願人	000220239 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(22)出願日	平成8年(1996)6月21日	(72)発明者	田辺 将人 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平7-317035	(72)発明者	脇屋 和正 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内
(32)優先日	平7(1995)11月13日	(72)発明者	小林 政一 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人	弁理士 服部 平八
			最終頁に統く

(54)【発明の名称】 レジスト用剥離液組成物

(57)【要約】

【課題】変質したレジスト膜であっても低温(室温)で短時間に剥離できるとともに、腐食され易い基板や周辺装置を腐食することがなく、しかも中性で安全な上に排気処理や廃液処理が容易にできるレジスト用剥離液組成物を提供すること。

【解決手段】(a)フッ化水素酸と金属を含まない塩基との塩、(b)水溶性有機溶媒及び(c)水を含有し、さらに必要に応じて防食剤を含有し、水素イオン濃度(pH)が5~8であるレジスト用剥離液組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) フッ化水素酸と金属を含まない塩基との塩、(b) 水溶性有機溶媒及び(c) 水を含有し、かつ水素イオン濃度(pH)が5~8の範囲にあることを特徴とするレジスト用剥離液組成物。

【請求項2】 (a) 成分が0.2~30重量%、(b) 成分が30~90重量%及び(c) 成分であることを特徴とする請求項1記載のレジスト用剥離液組成物。

【請求項3】 (a) フッ化水素酸と金属を含まない塩基との塩、(b) 水溶性有機溶媒、(c) 水及び(d) 防食剤を含有し、かつ水素イオン濃度(pH)が5~8の範囲にあることを特徴とするレジスト用剥離液組成物。

【請求項4】 (a) 成分が0.2~30重量%、(b) 成分が30~80重量%、(d) 成分が0.5~40重量%及び(c) 成分であることを特徴とする請求項3記載のレジスト用剥離液組成物。

【請求項5】 (a) 成分がフッ化水素酸とヒドロキシルアミン類、第1級、第2級又は第3級の脂肪族アミン、脂環式アミン、芳香族アミン、複素環式アミン、アンモニア水及び低級アルキル第4級アンモニウム塩基から選ばれる少なくとも1種との塩であることを特徴とする請求項1又は3記載のレジスト用剥離液組成物。

【請求項6】 (a) 成分がフッ化アンモニウムであることを特徴とする請求項5記載のレジスト用剥離液組成物。

【請求項7】 (b) 成分がジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、エチレングリコール及びジエチレングリコールモノブチルエーテルから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1又は3記載のレジスト用剥離液組成物。

【請求項8】 (b) 成分が少なくとも10重量%のエチレングリコールを含む水溶性有機溶媒であることを特徴とする請求項7記載のレジスト用剥離液組成物。

【請求項9】 (d) 成分が芳香族ヒドロキシ化合物、アセチレンアルコール、カルボキシル基含有有機化合物及びその無水物、トリアゾール化合物並びに糖類から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3記載のレジスト用剥離液組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、レジスト用剥離液組成物、さらに詳しくは、ICやLSI等の半導体素子或いは液晶パネル素子の製造に好適に使用される、低温(室温)での剥離性が高く、導電性金属膜を腐食することが少ない上に、安全性が高く取り扱いが容易なレジスト用剥離液組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ICやLSI等の半導体素子や液晶パネル素子は、基板上に形成されたアルミニウム、銅、アルミニウム合金等の導電性金属膜やSiO₂膜等の絶縁膜上にホトレジストを均一に塗布し、それを露光又は電子線により描画したのち、現像してレジストパターンを形成し、このパターンをマスクとして前記導電性金属膜や絶縁膜を選択的にエッチングし、微細回路を形成したのち、不要のレジスト層を剥離液で除去して製造されている。

【0003】上記レジストを除去する剥離液として、従来、アルキルベンゼンスルホン酸を必須成分とした有機スルホン酸系剥離液やモノエタノールアミン等の有機アミンを必須成分とした有機アミン系剥離液が使用されてきたが、有機スルホン酸系剥離液は、毒性が高いフェノール化合物やクロロベンゼン等の有機溶剤が併用されるところから作業性が悪く、また環境問題が発生する上に、基板の導電性金属膜等が腐食され易いという欠点を有していた。これに対し、有機アミン系剥離液は有機スルホン酸系剥離液に比べ毒性が低く、廃液処理に煩雑な処理が必要でなく、またドライエッティング、アッシング、イオン注入などの処理で形成される変質膜の剥離性が良い上に、A1やCuなどを含む基板の腐食防止効果が優れているところから今日広く使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、近年、半導体素子や液晶パネル素子の製造工程において採られるドライエッティング、アッシング、イオン注入等の処理条件が厳しくなり、処理後のレジスト膜等は有機膜から無機的性質を有する膜に変質するようになった。そのため有機アミン系剥離液で処理しても、変質膜を十分に剥離できない上に、有機アミン系剥離液処理は、処理温度が60~130°Cと比較的高温のため、剥離液中の可燃性有機化合物が揮発し、それに引火するという危険性がある。そのため前記剥離処理は引火防止設備の中で行われるのが一般的であり、設備に多額の費用を要するばかりでなく、処理時間がかかるため高スループット(単位時間当たりのウェーハ処理枚数)の要求される半導体素子や液晶パネル素子の剥離液としては満足のいくものではなくなってきた。そのため低温(室温)での剥離処理が可能な剥離液が特開昭64-88548号公報、特開平5-259066号公報等で提案された。しかし、前記公報記載の剥離液はいずれも有機アミンと水を含むため、剥離性が十分でない上に、基板に対する腐食も大きいという欠点を有していた。

【0005】こうした現状に鑑み、本発明者等は、上記欠点のないレジスト用剥離液組成物として特願平7-32817号でフッ化アンモニウムを含んでもよいフッ化水素酸、いわゆるバッファードフッ酸、水溶性有機溶媒及び防食剤を含有するレジスト用剥離液組成物を提案した。前記レジスト用剥離液組成物はフッ化水素酸を含ん

でいるところから、人体に対する安全性に問題があり取り扱い難い上に、組成物が酸性であるところから剥離槽と剥離液が入ったコンテナを結ぶ薬液供給装置等の周辺装置を腐食し易く、さらに煩雑な排気処理、廃液処理が必要であるなどの問題点があった。

【0006】そこで、本発明者等は、上記問題点のないレジスト用剥離液組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、フッ化水素酸と金属を含まない塩基との塩、水溶性有機溶媒及び水を含有するレジスト用剥離液組成物とすることで、低温での剥離処理が短時間で行える上に、基板上の金属薄膜や周辺装置等の腐食が防止でき、かつ毒性が低く、排気処理、廃液処理が容易に行えるレジスト用剥離液組成物が得られること、さらに前記レジスト用剥離液組成物に防食剤を含有させると、腐食防止効果が一段と向上することを見出し、本発明を完成したものである。すなわち、

【0007】本発明は、ドライエッキング、アッシング、イオン注入等の処理で変質した膜を低温（室温）でしかも短時間で剥離でき、しかも基板上の金属薄膜や周辺装置を腐食することのないレジスト用剥離液組成物を提供することを目的とする。

【0008】また、本発明は、安全性が高く取り扱いが容易な上に、煩雑な排気処理、廃液処理を必要としないレジスト用剥離液組成物を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明は、（a）フッ化水素酸と金属を含まない塩基との塩、（b）水溶性有機溶媒及び（c）水、さらに必要に応じて（d）防食剤を含有し、水素イオン濃度（pH）が5～8の範囲にあるレジスト用剥離液組成物に係る。

【0010】本発明のレジスト用剥離液組成物は、上述のとおり（a）フッ化水素酸と金属を含まない塩基との塩を含有するが、前記金属を含まない塩基とは、ヒドロキシルアミン類、第1級、第2級又は第3級の脂肪族アミン、脂環式アミン、芳香族アミン、複素環式アミンなどの有機アミン、アンモニア水又は低級アルキル第4級アンモニウム塩基のように分子中に金属を含有しない塩基をいう。前記ヒドロキシルアミン類としては、具体的にヒドロキシルアミン、N、N-ジエチルヒドロキシルアミンなどが、第1級脂肪族アミンとしては、具体的にモノエタノールアミン、エチレンジアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノールなどが、第2級脂肪族アミンとしては、具体的にジエタノールアミン、ジプロピルアミン、2-エチルアミノエタノールなどが、第3級の脂肪族アミンとしては、具体的にジメチルアミノエタノール、エチルジエタノールアミンなどが、脂環式アミンとしては、具体的にシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどが、芳香族アミンとしては、具体的にベンジルアミン、ジベンジルアミン、N-メチルベンジルアミンなどが、複素環式アミンとしては、具体的

にピロール、ピロリジン、ピロリドン、ピリジン、モルホリン、ピラジン、ピペリジン、N-ヒドロキシエチルピペリジン、オキサゾール、チアゾールなどが挙げられる。さらに低級アルキル第4級アンモニウム塩基としては、具体的にテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル（2-ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド（コリン）などが挙げられる。中でもアンモニア水、モノエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドは入手が容易である上に安全性に優れているところから好ましい。前記金属を含まない塩基とフッ化水素酸との塩は、市販のフッ化水素50～60%濃度のフッ化水素酸に金属を含まない塩基をpHが5～8となるように添加することで製造できる。前記塩として市販のフッ化アンモニウムが使用できることはいうまでもない。

【0011】本発明のレジスト用剥離液組成物は、pHが5～8のほぼ中性である。前記pH値範囲を達成するには（a）成分をほぼ中性に調製すればよいが、フッ化水素酸に添加する金属を含まない塩基の種類により中性にするための含有量が異なるところから一義的に規定することができないが、例えば、アンモニア水の場合、等モル濃度のフッ化水素酸とアンモニア水を等容積混合すれば目的とするpHの（a）成分が調製できる。また、エタノールアミンの場合、1モル/1のフッ化水素酸1000mlとモノエタノールアミン1モルとを混合すれば同じように（a）成分が調製できる。（a）成分のpH値が前記範囲にあることにより変質膜の剥離性の低下がなく、基板の上の金属膜や薬液供給装置などの周辺装置の腐食を抑制したまま、安全に取り扱うことができ、さらに、フッ化水素の含有量が少ないとところから前記フッ化水素の発生に起因する煩雑な排気処理、廃液処理を必要としない。

【0012】本発明で使用する（b）成分としては前記（a）成分、（c）及び（d）成分と混和性のある有機溶媒であればよく、従来の有機アミン系剥離液に使用された水溶性有機溶媒が使用できる。前記水溶性有機溶媒としては、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス（2-ヒドロキシエチル）スルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド等のアミド類、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のラクタム類、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン等のラクトン類、エチレング

リコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコール類及びその誘導体が挙げられる。これらの中で、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、エチレングリコール及びジエチレングリコールモノブチルエーテルがレジスト変質膜の剥離性に優れ好ましい。特に、(b)成分を少なくとも10重量%のエチレングリコールを含む水溶性有機溶媒とするとホール状のレジストパターンの剥離処理時に、金属蒸着板の腐食防止効果が高く、好ましい。この際、エチレングリコールの含有量が多い程腐食防止効果が向上するのでエチレングリコール単独で(b)成分としてもよいし、またジメチルスルホキシドと等量の混合物としてもよい。

【0013】本発明のレジスト用剥離液組成物が(a)成分、(b)成分及び(c)成分を含有する場合には、(a)成分が0.2~30重量%、好ましくは0.5~30重量%、(b)成分が30~90重量%、好ましくは40~90重量%及び残部が(c)成分の範囲が多い。各成分が前記範囲で含有されることにより変質膜の剥離性、室温での剥離性、及び基板の腐食防止効果が向上する。特に剥離される基板が腐食され易い金属蒸着の基板、例えばA1、A1-Si、A1-Si-Cuなどの基板の場合には前記範囲とすることを必須とする。

(a)成分が前記範囲より少ない場合には、変質膜の剥離性が低下し、多い場合には基板が腐食し易くなる。

【0014】本発明は、上記(a)~(c)成分に加えて(d)成分を含有することができる。前記(d)成分の含有により、本発明のレジスト用剥離液組成物は腐食され易いA1、A1-Si、A1-Si-Cu等の基板の防食性を変質膜の剥離性を低下させることなく一段と向上できる。前記防食剤としては、芳香族ヒドロキシ化合物、アセチレンアルコール、カルボキシル基含有有機化合物及びその無水物、トリアゾール化合物及び糖類が挙げられる。芳香族ヒドロキシ化合物としては、具体的にフェノール、クレゾール、キシレノール、ピロカテール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリオール、サリチルアルコール、p-ヒドロキシベンジルアルコール、o-ヒドロキシベンジルアルコール、p-アミノフェノール、m-アミノフェノール、ジアミノフェノール、アミノレゾルシノール、p-ヒドロキシ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、2, 4

ージヒドロキシ安息香酸、2, 5-ジヒドロキシ安息香酸、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸等を挙げることができ、中でもピロカテールが好適である。

【0015】アセチレンアルコールとしては、具体的に2-ブチニ-1, 4-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、2-メチル-3-ブチニ-2-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール等を挙げができる。中でも2-ブチニ-1, 4-ジオールが好適である。

【0016】カルボキシル基含有有機化合物及びその無水物としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、安息香酸、フタル酸、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、グリコール酸、乳酸、リノゴ酸、クエン酸、無水酢酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、サリチル酸等を挙げができる。好ましいカルボキシル基含有有機化合物としては、蟻酸、フタル酸、安息香酸、無水フタル酸、及びサリチル酸があり、特にフタル酸、無水フタル酸及びサリチル酸が好適である。

【0017】トリアゾール化合物としては、ベンゾトリアゾール、o-トリルトリアゾール、m-トリルトリアゾール、p-トリルトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、ニトロベンゾトリアゾール、ジヒドロキシプロビルベンゾトリアゾール等を挙げができる。中でもベンゾトリアゾールが好適である。

【0018】糖類としては、具体的にD-ソルビトール、アラビトール、マンニトール、蔗糖、澱粉等を挙げることができ、中でもD-ソルビトールが好適である。

【0019】上記各防食剤は単独でも、又2種以上を組み合わせても使用できる。

【0020】本発明のレジスト用剥離液組成物が(a)~(d)成分を含有する場合には、(a)成分が0.2~30重量%、好ましくは0.5~20重量%、(b)成分が30~80重量%、好ましくは40~70重量%、(d)成分が0.5~40重量%、好ましくは1~30重量%で残部が水であるのが好ましい。各成分が前記範囲を逸脱すると、変質膜の剥離性、防食性に劣る。

【0021】本発明のレジスト用剥離液組成物は、ネガ型及びポジ型レジストを含めてアルカリ水溶液を用いて現像できるレジストに有利に使用できる。前記レジストとしては、(i)ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂を含有するポジ型レジスト、(ii)露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する化合物及びアルカリ可溶性樹

脂を含有するポジ型レジスト、(i i i) 露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト、及び(i v) 光により酸を発生する化合物、架橋剤及びアルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型レジスト等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0022】

【発明の実施の態様】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0023】

【実施例】

実施例1～7

約1.0 μ mのAl-Si-Cu膜を蒸着したシリコンウエーハ上にナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂からなるポジ型ホトレジストであるTHMR-iP3300(東京応化工業社製)をスピナーラー塗布して、90°Cで、90秒間のプレベークを施し、膜厚2.0 μ mのレジスト層を形成した。このレジスト層をNSR-2005i10D(ニコン社製)を用いてマスクパターンを介して、露光し、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像し、レジストパターンを形成した。次いで、120°Cで90秒間のポストベークを行った。

【0024】次に、上記レジストパターンを有する約1.0 μ mのAl-Si-Cu膜を蒸着したシリコンウエーハをエッティング装置TSS-6000(東京応化工業社製)を用い、塩素と三塩化硼素の混合ガスをエッチャントとして、圧力5mm Torr、ステージ温度20°Cで16.8秒間エッティング処理し、次いで、酸素とトリフルオロメタンの混合ガスを用い、圧力20mm Torr、ステージ温度20°Cで30秒間アフターコロージョン処理をした。前記処理後更にアッシング装置TCA-2400(東京応化工業社製)で、酸素ガスを用いて圧力0.3mm Torr、ステージ温度60°Cの条件で150秒間のアッシング処理を行った。

【0025】上記処理済シリコンウエーハを、表1に示す組成の剥離液に23°Cで5分間浸漬し剥離処理を行った。処理した基板を純水でリーン処理し、シリコンウエーハのアッシング残渣の剥離状態(変質膜の剥離性)、及びAl-Si-Cu膜の腐食状態をSEM(走査型電子顕微鏡)の写真観察により評価した。前記変質膜の剥離性は、

○：剥離性良好、 ×：不完全な剥離

腐食の状態は

○：腐食なし、 ×：腐食あり

とし、その結果を表1に示した。

【0026】

【表1】

実施例	レジスト用剥離液の組成 (重量%)				変質膜 の剥離 性	腐食の 状態	pH
	(a) 成分	(b) 成分	(c) 成分	(d) 成分			
実施例1	A・HF (1.0)	DMSO (49)	水 (50)	—	○	○	7.0
実施例2	A・HF (2.0)	DMSO (88)	水 (10)	—	○	○	6.0
実施例3	A・HF (1.0)	NMP (44)	水 (50)	PC (5)	○	○	7.5
実施例4	MEA・HF (1.0)	DMI (50)	水 (48)	BT (1)	○	○	8.0
実施例5	MEA・HF (1.0)	DMSO (70)	水 (24)	PC (5)	○	○	7.0
実施例6	TMAH・HF (2.0)	DMSO (60)	水 (38)	—	○	○	5.0
実施例7	A・HF (1.0)	NMP (49)	水 (45)	D-ソルビ トル(5)	○	○	7.0

注) A・HF: フッ化アンモニウム塩

MEA・HF: フッ化水素酸のモノエタノールアミン塩

TMAH・HF: フッ化水素酸のテトラメチルアンモニウムヒドロキド塩

DMSO: ジメチルスルホキシド

DMI: 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン

NMP: N-メチル-2-ピロリドン

BT: ベンゾトリアゾール

PC: ピロカテコール

【0027】比較例1～4

実施例において、剥離液の組成を表2に示すように代えた以外は、実施例と同様にして変質膜の剥離性及び腐食性の評価を行った。その結果を表2に示す。

【0028】

【表 2】

比較例	レジスト用剥離液の組成 (重量%)				変質膜 の剥離 性	腐食の 状態	pH
	(a) 成分	(b) 成分	(C) 成分	(d) 成分			
比較例1	NH ₄ F・ HF (1.0)	—	水 (99.0)	—	○	×	2.0
比較例2	A・HF (2.0)	—	水 (98.0)	—	○	×	7.0
比較例3	—	DMSO (50)	水 (45)	PC (5)	×	○	7.0
比較例4	TMAH・ HF (2.0)	—	水 (98.0)	—	○	×	7.0

注) A・HF : フッ化アンモニウム塩

TMAH・HF : フッ化水素酸のテトラメチルアンモニウムヒドロキド塩

DMSO : ジメチルスルホキシド

PC : ピロカテコール

NH₄F・HF : 酸性フッ化アンモニウム

【0029】上記表1、2から明らかなように本発明のレジスト用剥離液組成物はほぼ中性であるにもかかわらず低温(室温)で短時間に変質膜を良好に剥離するとともに基板を腐食することがない。

【0030】実施例8

約1.0 μmのAl-Si-Cu膜を蒸着したシリコンウェーハ上にナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂からなるポジ型ホトレジストであるTHMR-iP3300(東京応化工業社製)をスピナー塗布して、90℃で、90秒間のプレベークを施し、膜厚2.0 μmのレジスト層を形成した。このレジスト層に縮小投影露光装置NSR-2005i10D(ニコン社製)を用いてマスクパターンを介してi線(365 nm)を照射し、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像し、ホール状のレジストパターンを形成した。

【0031】次に、上記ホール状のレジストパターンを有する約1.0 μmのAl-Si-Cu膜の蒸着したシリコンウェーハをエッティング装置TSS-6000(東京応化工業社製)を用い、塩素と三塩化硼素の混合ガスをエッチャントとして、圧力5 mm Torr、ステージ温度20℃で168秒間エッティング処理し、次いで、酸素とトリフルオロメタンの混合ガスを用い、圧力200 m Torr、ステージ温度20℃で30秒間アフターコ

ロージョン処理をした。前記処理後更にアッシング装置TCA-2400(東京応化工業社製)で、酸素ガスを用いて圧力0.3 mm Torr、ステージ温度60℃の条件で150秒間のアッシング処理を行った。

【0032】上記処理済シリコンウェーハを、エチレングリコール68.9重量%、水30重量%、フッ化アンモニウム1.0重量%及びフッ化水素0.1重量%からなる剥離液に23℃で20分間浸漬し剥離処理を行った。処理した基板を純水でリーン処理し、シリコンウェーハのアッシング残渣の剥離状態(変質膜の剥離性)、及びAl-Si-Cu膜の腐食状態をSEM(走査型電子顕微鏡)の写真観察により評価したところ、レジスト膜は基板の金属蒸着層を腐食することなく良好に剥離されていた。なお、前記剥離液のpHは8.0であった。

【0033】実施例9

実施例8において、剥離液をジメチルスルホキシド/エチレングリコール(重量比で1/1)68.9重量%、水30重量%、フッ化アンモニウム1.0重量%及びフッ化水素0.1重量%の剥離液とした以外、実施例8と同様な剥離処理を行った。金属蒸着層には腐食がなくレジスト膜が良好に剥離されていた。なお、前記剥離液のpHは8.0であった。

【0034】

【発明の効果】本発明は、過酷な処理条件で変質したレジスト膜であっても低温(室温)で短時間に剥離できるとともに、腐食され易いAl、Al-Si、Al-Si-Cu等の基板や周辺装置を腐食することができなく、しかも前記剥離液組成物は中性であるとともに取り扱いが容易で、フッ化水素の発生がなく排気処理、廃液処理が容易に行えるレジスト用剥離液組成物である。

フロントページの統一

(51) Int. Cl. 6

C 11 D 17/08

H 01 L 21/027

識別記号

府内整理番号

F I

C 11 D 17/08

H 01 L 21/030

技術表示箇所

572B

(72)発明者 中山 寿昌
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第6部門第2区分
【発行日】平成13年2月9日(2001.2.9)

【公開番号】特開平9-197681
【公開日】平成9年7月31日(1997.7.31)
【年通号数】公開特許公報9-1977
【出願番号】特願平8-179872
【国際特許分類第7版】

G03F 7/42

C11D 7/10

7/26

7/32

7/50

17/08

H01L 21/027

【F I】

G03F 7/42

C11D 7/10

7/26

7/32

7/50

17/08

H01L 21/30 572 B

【手続補正書】

【提出日】平成11年6月17日(1999.6.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、レジスト用剥離液組成物、さらに詳しくは、ICやLSI等の半導体素子や液晶パネル素子の製造に好適に使用される、低温(室温)での剥離性が高く、導電性金属膜を腐食することが少ない上に、安全性が高く取り扱いが容易なレジスト用剥離液組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ICやLSI等の半導体素子や液晶パネル素子は、基板上に形成されたアルミニウム、銅、アルミニウム合金等の導電性金属膜やSiO₂膜等の絶縁膜上にホトレジストを均一に塗布し、それを露光又は電子線により描画したのち、現像してレジストパターンを形成し、このパターンをマスクとして前記導電性金属膜や絶縁膜を選択的にエッチングし、微細回路を形成したのち、不要のレジスト層を剥離液で除去して製造されてい

る。

【0003】上記レジストを除去する剥離液として、従来、アルキルベンゼンスルホン酸を必須成分とした有機スルホン酸系剥離液やモノエタノールアミン等の有機アミンを必須成分とした有機アミン系剥離液が使用されてきたが、有機スルホン酸系剥離液は、毒性が高いフェノール化合物やクロロベンゼン等の有機溶剤が併用されるところから作業性が悪く、また環境問題が発生する上に、基板の導電性金属膜等が腐食されやすいという欠点を有していた。これに対し、有機アミン系剥離液は有機スルホン酸系剥離液に比べ毒性が低く、廃液処理に煩雑な処理が必要でなく、またドライエッティング、アッシング、イオン注入などの処理で形成される変質膜の剥離性が良い上に、AlやCuなどを含む基板の腐食防止効果が優れているところから今日広く使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、近年、半導体素子や液晶パネル素子の製造工程において採られるドライエッティング、アッシング、イオン注入等の処理条件が厳しくなり、処理後のレジスト膜等は有機膜から無機的性質を有する膜に変質するようになった。そのため有機アミン系剥離液で処理しても、変質膜を十分に剥離できない上に、有機アミン系剥離液処理は、処理温度が60～130℃と比較的高温のため、剥離液中の可燃

性有機化合物が揮発し、それに引火するという危険性がある。そのため前記剥離処理は引火防止設備の中で行われるのが一般的であり、設備に多額の費用を要するばかりでなく、処理時間がかかるため高スループット（単位時間当たりのウェーハ処理枚数）の要求される半導体素子や液晶パネル素子の剥離液としては満足のいくものではなくなってきている。そのため低温（室温）での剥離処理が可能な剥離液が特開昭64-88548号公報、特開平5-259066号公報等で提案された。しかし、前記公報記載の剥離液はいずれも有機アミンと水を含むため、剥離性が十分でない上に、基板に対する腐食も大きいという欠点を有していた。

【0005】こうした現状に鑑み、本発明者等は、上記欠点のないレジスト用剥離液組成物として特願平7-32817号でフッ化アンモニウムを含んでもよいフッ化水素酸、いわゆるバッファードフッ酸、水溶性有機溶媒及び防食剤を含有するレジスト用剥離液組成物を提案した。前記レジスト用剥離液組成物は酸性であるところから剥離槽と剥離液が入ったコンテナを結ぶ薬液供給装置等の周辺装置を腐食し易く、さらに煩雑な排気処理、廃液処理が必要であるなどの問題点があった。

【0006】そこで、本発明者等は、上記問題点のないレジスト用剥離液組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、レジスト用剥離液をフッ化水素酸と金属を含まない塩基との塩、水溶性有機溶媒及び水を含有する組成物として、低温での剥離処理が短時間で行える上に、基板上の金属薄膜や周辺装置等の腐食が防止でき、かつ毒性が低く、排気処理、廃液処理が容易に行えるレジスト用剥離液組成物が得られること、さらに前記レジスト用剥離液組成物に防食剤を含有させると、腐食防止効果が一段と向上することを見出し、本発明を完成したものである。すなわち、

【0007】本発明は、ドライエッチング、アッシング、イオン注入等の処理で変質した膜を低温（室温）でしかも短時間で剥離でき、しかも基板上の金属薄膜や周辺装置を腐食することのないレジスト用剥離液組成物を提供することを目的とする。

【0008】また、本発明は、安全性が高く取り扱いが容易な上に、煩雑な排気処理、廃液処理を必要としないレジスト用剥離液組成物を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明は、（a）フッ化水素酸と金属を含まない塩基との塩、（b）水溶性有機溶媒及び（c）水、さらに必要に応じて（d）防食剤を含有し、水素イオン濃度（pH）が5～8の範囲にあるレジスト用剥離液組成物に係る。

【0010】本発明のレジスト用剥離液組成物は、上述のとおり（a）フッ化水素酸と金属を含まない塩基との塩を含有するが、前記金属を含まない塩基とは、ヒドロキシルアミン類、第1級、第2級又は第3級の脂肪族ア

ミン、脂環式アミン、芳香族アミン、複素環式アミンなどの有機アミン、アンモニア水又は低級アルキル第4級アンモニウム塩基のように分子中に金属を含有しない塩基をいう。前記ヒドロキシルアミン類としては、具体的にヒドロキシルアミン、N,N-ジエチルヒドロキシルアミンなどが、第1級脂肪族アミンとしては、具体的にモノエタノールアミン、エチレンジアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノールなどが、第2級脂肪族アミンとしては、具体的にジエタノールアミン、ジプロピルアミン、2-エチルアミノエタノールなどが、第3級の脂肪族アミンとしては、具体的にジメチルアミノエタノール、エチルジエタノールアミンなどが、脂環式アミンとしては、具体的にシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどが、芳香族アミンとしては、具体的にベンジルアミン、ジベンジルアミン、N-メチルベンジルアミンなどが、複素環式アミンとしては、具体的にピロール、ピロリジン、ピロリドン、ピリジン、モルホリン、ピラジン、ピペリジン、N-ヒドロキシエチルピペリジン、オキサゾール、チアゾールなどが挙げられる。さらに低級アルキル第4級アンモニウム塩基としては、具体的にテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド(コリン)などが挙げられる。中でもアンモニア水、モノエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドは入手が容易である上に安全性に優れているところから好ましい。前記金属を含まない塩基とフッ化水素酸との塩は、市販のフッ化水素50～60%濃度のフッ化水素酸に金属を含まない塩基をpHが5～8となるように添加することで製造できる。前記塩として市販のフッ化アンモニウムが使用できることはいうまでもない。

【0011】本発明のレジスト用剥離液組成物は、pHが5～8のほぼ中性である。前記pH値範囲を達成するには（a）成分をほぼ中性に調製すればよいが、フッ化水素酸に添加する金属を含まない塩基の種類により中性にするための含有量が異なるところから一義的に規定することができないが、例えば、アンモニア水の場合、等モル濃度のフッ化水素酸とアンモニア水を等容積混合すれば目的とするpHの（a）成分が調製できる。また、エタノールアミンの場合、1モル/1のフッ化水素酸1000mLとモノエタノールアミン1モルとを混合すれば同じように（a）成分が調製できる。レジスト用剥離液組成物のpH値が前記範囲にあることにより変質膜の剥離性の低下がなく、基板の上の金属膜や薬液供給装置などの周辺装置の腐食を抑制したまま、安全に取り扱うことができ、さらに、フッ化水素の含有量が少ないとところから前記フッ化水素の発生に起因する煩雑な排気処理、廃液処理を必要としない。

【0012】本発明で使用する（b）成分としては前記（a）成分、（c）及び（d）成分と混和性のある有機

溶媒であればよく、従来の有機アミン系剥離液に使用された水溶性有機溶媒が使用できる。前記水溶性有機溶媒としては、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス（2-ヒドロキシエチル）スルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド等のアミド類、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-ブロピル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のラクタム類、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン等のラクトン類、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコール類及びその誘導体が挙げられる。これらの中で、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、エチレングリコール及びジエチレングリコールモノブチルエーテルがレジスト変質膜の剥離性に優れ好ましい。特に、(b) 成分を少なくとも10重量%のエチレングリコールを含む水溶性有機溶媒とするとホール状のレジストパターンの剥離処理時に、金属蒸着板の腐食防止効果が高く、好ましい。この際、エチレングリコールの含有量が多い程腐食防止効果が向上するのでエチレングリコール単独で(b) 成分としてもよいし、またジメチルスルホキシドと等量の混合物としてもよい。

【0013】本発明のレジスト用剥離液組成物が(a)成分、(b)成分及び(c)成分を含有する場合には、(a)成分が0.2~30重量%、好ましくは0.5~30重量%、(b)成分が30~90重量%、好ましくは40~90重量%及び残部が(c)成分の範囲が多い。各成分が前記範囲で含有されることにより変質膜の剥離性、室温での剥離性、及び基板の腐食防止効果が向上する。特に剥離される基板が腐食され易い金属蒸着の基板、例えばA1、A1-Si、A1-Si-Cuなどの基板の場合には前記範囲とすることを必須とする。

(a)成分が前記範囲より少ない場合には、変質膜の剥離性が低下し、多い場合には基板が腐食し易くなる。

【0014】本発明は、上記(a)~(c)成分に加え

て(d)成分を含有することができる。前記(d)成分の含有により、本発明のレジスト用剥離液組成物は腐食され易いA1、A1-Si、A1-Si-Cu等の基板の防食性を変質膜の剥離性を低下させることなく一段と向上できる。前記防食剤としては、芳香族ヒドロキシ化合物、アセチレンアルコール、カルボキシル基含有有機化合物及びその無水物、トリアゾール化合物及び糖類が挙げられる。芳香族ヒドロキシ化合物としては、具体的にフェノール、クレゾール、キシレノール、ピロカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリオール、サリチルアルコール、p-ヒドロキシベンジルアルコール、o-ヒドロキシベンジルアルコール、p-ヒドロキシフェネチルアルコール、p-アミノフェノール、m-アミノフェノール、ジアミノフェノール、アミノレゾルシノール、p-ヒドロキシ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、2, 5-ジヒドロキシ安息香酸、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸等を挙げることができ、中でもピロカテコールが好適である。

【0015】アセチレンアルコールとしては、具体的に2-ブチン-1, 4-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、2-メチル-3-ブチン-2-オール、3-メチル-1-ベンチン-3-オール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール等を挙げることができる。中でも2-ブチン-1, 4-ジオールが好適である。

【0016】カルボキシル基含有有機化合物及びその無水物としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、ショウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、安息香酸、フタル酸、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、無水酢酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、サリチル酸等を挙げができる。好ましいカルボキシル基含有有機化合物としては、蟻酸、フタル酸、安息香酸、無水フタル酸、及びサリチル酸があり、特にフタル酸、無水フタル酸及びサリチル酸が好適である。

【0017】トリアゾール化合物としては、ベンゾトリアゾール、o-トリルトリアゾール、m-トリルトリアゾール、p-トリルトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、ニトロベンゾトリアゾール、ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール等を挙げることができ、中でもベンゾトリアゾールが好適である。

【0018】糖類としては、具体的にD-ソルビトル、アラビトル、マンニトル、蔗糖、澱粉等を挙げることができ、中でもD-ソルビトルが好適である。

【0019】上記各防食剤は単独でも、又2種以上を組み合わせても使用できる。

【0020】本発明のレジスト用剥離液組成物が(a)～(d)成分を含有する場合には、(a)成分が0.2～30重量、好ましくは0.5～20重量%、(b)成分が30～80重量%、好ましくは40～70重量%、(d)成分が0.5～40重量%、好ましくは、1～30重量%で残部が水であるのが好ましい。各成分が前記範囲を逸脱すると、変質膜の剥離性、防食性に劣る。

【0021】本発明のレジスト用剥離液組成物は、ネガ型及びポジ型レジストを含めてアルカリ水溶液を用いて現像できるレジストに有利に使用できる。前記レジストとしては、(i)ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂を含有するポジ型レジスト、(ii)露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する化合物及びアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト、(iii)露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト、及び(iv)光により酸を発生する化合物、架橋剤及びアルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型レジスト等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0022】

【発明の実施の態様】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなら限定されるものではない。

【0023】

【実施例】実施例1～7

約1.0μmのAl-Si-Cu膜を蒸着したシリコンウエーハ上にナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂からなるポジ型ホトレジストであるTHMR-iP3300(東京応化工業社製)をスピナー塗布して、

90°Cで、90秒間のプレベークを施し、膜厚2.0μmのレジスト層を形成した。このレジスト層をNSR-2005i10D(ニコン社製)を用いてマスクパターンを介して、露光し、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像し、レジストパターンを形成した。次いで、120°Cで90秒間のポストベークを行った。

【0024】次に、上記レジストパターンを有する約1.0μmのAl-Si-Cu膜を蒸着したシリコンウエーハをエッチング装置TSS-6000(東京応化工業社製)を用い、塩素と三塩化硼素の混合ガスをエッチャントとして、圧力5mmTorr、ステージ温度20°Cで168秒間エッチング処理し、次いで、酸素とトリフルオロメタンの混合ガスを用い、圧力20mmTorr、ステージ温度20°Cで30秒間アフターコロージョン処理をした。前記処理後更にアッシング装置TCA-2400(東京応化工業社製)で、酸素ガスを用いて圧力0.3mmTorr、ステージ温度60°Cの条件で150秒間のアッシング処理を行った。

【0025】上記処理済シリコンウエーハを、表1に示す組成の剥離液に23°Cで5分間浸漬し剥離処理を行った。処理した基板を純水でリーン処理し、シリコンウエーハのアッシング残渣の剥離状態(変質膜の剥離性)、及びAl-Si-Cu膜の腐食状態をSEM(走査型電子顕微鏡)の写真観察により評価した。前記変質膜の剥離性は、

○：剥離性良好、 ×：不完全な剥離

腐食の状態は

○：腐食なし、 ×：腐食あり

とし、その結果を表1に示した。

【0026】

【表1】

実施例	レジスト用剥離液の組成 (重量%)				変質膜 の剥離 性	腐食の 状態	pH
	(a) 成分	(b) 成分	(C) 成分	(d) 成分			
実施例 1	A・HF (1.0)	DMSO (49)	水 (50)	—	○	○	7.0
実施例 2	A・HF (2.0)	DMSO (88)	水 (10)	—	○	○	6.0
実施例 3	A・HF (1.0)	NMP (44)	水 (50)	PC (5)	○	○	7.5
実施例 4	MEA・HF (1.0)	DMI (50)	水 (48)	BT (1)	○	○	8.0
実施例 5	MEA・HF (1.0)	DMSO (70)	水 (24)	PC (5)	○	○	7.0
実施例 6	TMAH・HF (2.0)	DMSO (60)	水 (38)	—	○	○	5.0
実施例 7	A・HF (1.0)	NMP (49)	水 (45)	D-ソルビ トール (5)	○	○	7.0

注) A・HF : フッ化アンモニウム塩

MEA・HF : フッ化水素酸のモノエタノールアミン塩

TMAH・HF : フッ化水素酸のテトラメチルアンモニウムヒドロキド塩

DMSO : ジメチルスルホキシド

DMI : 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

BT : ベンゾトリアゾール

PC : ピロカテコール

【0027】比較例 1 ~ 4

実施例において、剥離液の組成を表 2 に示すように代えた以外は、実施例と同様にして変質膜の剥離性及び腐食性の評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【0028】

【表 2】

比較例	レジスト用剥離液の組成 (重量%)				変質膜 の剥離 性	腐食の 状態	pH
	(a) 成分	(b) 成分	(C) 成分	(d) 成分			
比較例 1	NH ₄ F・ HF (1.0)	—	水 (99.0)	—	○	×	2.0
比較例 2	A・HF (2.0)	—	水 (98.0)	—	○	×	7.0
比較例 3	—	DMSO (50)	水 (45)	PC (5)	×	○	7.0
比較例 4	TMAH・ HF (2.0)	—	水 (98.0)	—	○	×	7.0

注) A・HF : フッ化アンモニウム塩

TMAH・HF : フッ化水素酸のテトラメチルアンモニウムヒドロキド塩

DMSO : ジメチルスルホキシド

PC : ピロカテコール

NH₄F・HF : 酸性フッ化アンモニウム

【0029】上記表 1、2 から明らかなように本発明のレジスト用剥離液組成物はほぼ中性であるにもかかわらず低温(室温)で短時間に変質膜を良好に剥離するとと

もに基板を腐食することがない。

【0030】

【発明の効果】本発明は、過酷な処理条件で変質したレジスト膜であっても低温(室温)で短時間に剥離できるとともに、腐食され易い Al、Al-Si、Al-Si-Cu 等の基板や周辺装置を腐食することがなく、しかも前記剥離液組成物は中性であるとともに取り扱いが容易で、フッ化水素の発生がなく排気処理、廃液処理が容易に行えるレジスト用剥離液組成物である。